

Problema 8- Estudio del equilibrio calcita/carbonato /bicarbonato/ CO_2 en sistemas cerrados.

Modelización Hidrogeoquímica.

Nuria Boluda Botella

Problema 8. Estudio del equilibrio calcita /carbonato /bicarbonato /CO₂ en sistemas cerrados.

Simular con PHREEQC (15 °C) un sistema cerrado en el que el agua interacciona con calcita en 2 casos:

a) Agua en el interior de los poros de suelo, con producción de CO₂ por las raíces de las plantas, materia orgánica,... que proporcionan una presión parcial de CO₂ (P_{CO2}) de 10^{-1.5}.

b) Agua de lluvia, agua pura en equilibrio con una P_{CO2} de 10^{-3.5}.

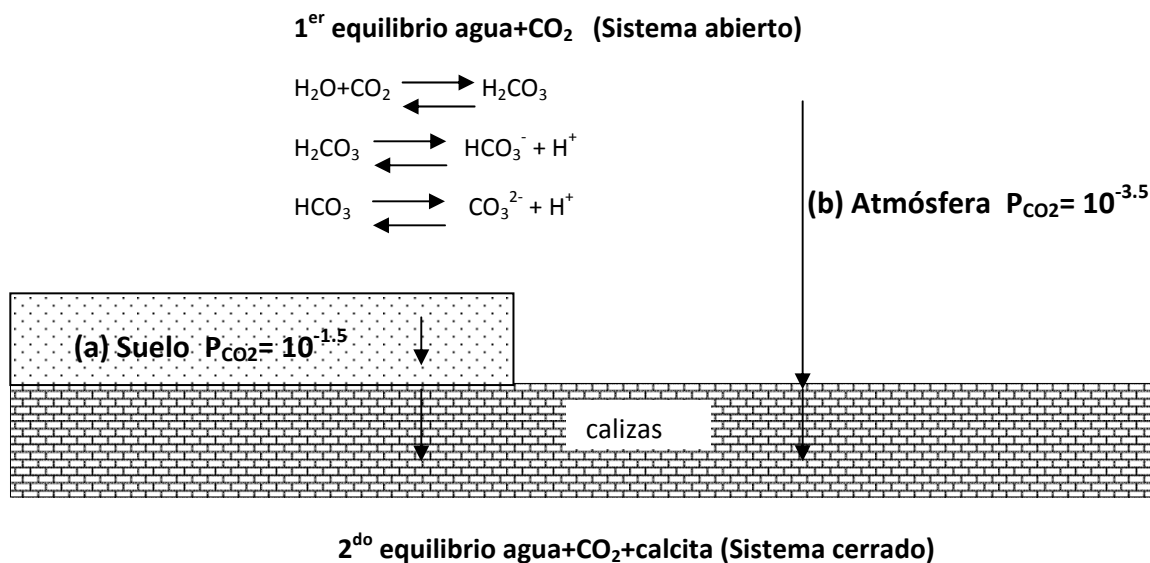
c) Comparación de los resultados obtenidos

d) Comparación de los resultados de la simulación con los cálculos obtenidos de forma analítica (Tabla 4.5) extraída del libro de Appelo and Postma, "Geochemistry, Groundwater and Pollution" 1ª edición (1993).

Tabla 4.5. Especies CO₂ y Ca²⁺ calculadas para agua de suelo en contacto con CO₂ y calcita, en un sistema cerrado. Valores en mol/l y atm

P _{CO2} (inicial)	10 ^{-1.5}	10 ^{-3.5}
HCO ₃ ⁻	10 ^{-2.7}	10 ^{-3.5}
Ca ²⁺	10 ^{-3.0}	10 ^{-4.2}
CO ₃ ²⁻	10 ^{-5.3}	10 ^{-4.1}
H ⁺	10 ^{-7.7}	10 ^{-10.8}
H ₂ CO ₃	10 ^{-4.1}	10 ^{-9.4}
OH ⁻	10 ^{-6.3}	10 ^{-3.2}
pH	7.7	10.8
P _{CO2} (final)	10 ^{-2.6}	10 ^{-7.9}

Las simulaciones (a) y (b) constan de 2 equilibrios, como se detalla en la figura:



Inicialmente se trata de sistemas abiertos, donde el agua interacciona con el CO₂ presente (bien del suelo o bien de la atmósfera). Una vez que el agua ha alcanzado la concentración de equilibrio para las correspondientes presiones parciales, interaccionará con calcita en un sistema CERRADO al intercambio de CO₂.

La forma de resolver con PHREEQC será la siguiente:

-Agua pura a 15 °C que interacciona con CO₂, a una determinada presión parcial según el caso (a) y el (b).

-La solución resultante de los casos anteriores interacciona con calcita. La presión parcial de CO₂ será variable (sistema CERRADO), porque se va consumiendo conforme interacciona con la calcita.

a) Agua en el interior de los poros de suelo, con producción de CO₂ por las raíces de las plantas, materia orgánica,... que proporcionan una presión parcial de CO₂ (P_{CO2}) de 10^{-1.5}.

En este caso la simulación sería:

```
TITLE Table 4.5--Closed system dissolution of calcite.
TITLE (SumCO2)root at pCO2=10^(-1.5)
SOLUTION 1 Pure water
  temp      15
  pH        7
  pe        4
  redox     pe
  units     mol/l
  density   1
  water     1 # kg
EQUILIBRIUM_PHASES 1
  CO2(g)    -1.5 10
SAVE solution 1
END
TITLE (SumCO2)root in closed system with dissolution of calcite.
USE solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 2
  Calcite   0 10
END
```

La salida de datos completa se muestra a continuación. Primero indica la ruta de acceso y el nombre de los archivos de entrada de datos y de salida de resultados de PHREEQC (extensiones .pqi y .pqo):

```
Input file: C:\Documents and Settings\Nuria\Mis
documentos\2002Phreeqc\Modelizacion_Hidrogeoquimica\Tema3_CO2\15table4
_5.pqi
Output file: C:\Documents and Settings\Nuria\Mis
documentos\2002Phreeqc\Modelizacion_Hidrogeoquimica\Tema3_CO2\15table4
_5.pqo
```

La base de datos que utiliza y la lectura de los bloques de esa base de datos:

Database file: C:\2002PHREEQC\phreeqc.dat

Reading data base.

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES
SOLUTION_SPECIES
PHASES
EXCHANGE_MASTER_SPECIES
EXCHANGE_SPECIES
SURFACE_MASTER_SPECIES
SURFACE_SPECIES
RATES
END
```

Incluye los datos de la simulación de entrada:

Reading input data for simulation 1.

```
DATABASE C:\2002PHREEQC\phreeqc.dat
TITLE Table 4.5--Closed system dissolution of calcite.
TITLE (SumCO2)root at pCO2=10^(-1.5)
SOLUTION 1 Pure water
    temp      15
    pH        7
    pe        4
    redox     pe
    units     mol/l
    density   1
    water     1 # kg
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    CO2(g)    -1.5 10
SAVE solution 1
END
```

TITLE

(SumCO2)root at pCO2=10^{-1.5}

Realiza los cálculos de especiación para agua pura, que es la disolución inicial de entrada.

Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 1. Pure water

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Pure water		

-----Description of solution-----

```

pH = 7.000
pe = 4.000
Activity of water = 1.000
Ionic strength = 7.258e-008
Mass of water (kg) = 1.000e+000
Total alkalinity (eq/kg) = -5.495e-008
Total carbon (mol/kg) = 0.000e+000
Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+000
Temperature (deg C) = 15.000
Electrical balance (eq) = 5.495e-008
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 37.86
Iterations = 0
Total H = 1.110124e+002
Total O = 5.550622e+001

```

-----Distribution of species-----

	Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
	H+	1.001e-007	1.000e-007	-7.000	-7.000	-0.000
	OH-	4.510e-008	4.508e-008	-7.346	-7.346	-0.000
	H2O	5.551e+001	1.000e+000	0.000	0.000	0.000
H(0)		1.570e-025				
	H2	7.848e-026	7.848e-026	-25.105	-25.105	0.000
O(0)		0.000e+000				
	O2	0.000e+000	0.000e+000	-45.509	-45.509	0.000

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
H2(g)	-22.00	-22.00	0.00	H2
H2O(g)	-1.78	0.00	1.78	H2O
O2(g)	-42.60	44.00	86.60	O2

A continuación reacciona el agua pura con CO₂ y describe la nueva disolución.

Beginning of batch-reaction calculations.

Reaction step 1.

Using solution 1. Pure water
Using pure phase assemblage 1.

-----Phase assemblage-----

Phase	SI	log IAP	log KT	Moles in assemblage		
				Initial	Final	Delta
CO2(g)	-1.50	-19.69	-18.19	1.000e+001	9.999e+000	-1.466e-003

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
C	1.466e-003	1.466e-003

-----Description of solution-----

	pH =	4.629	Charge
balance	pe =	14.054	Adjusted to
redox equilibrium			
	Activity of water =	1.000	
	Ionic strength =	2.358e-005	
	Mass of water (kg) =	1.000e+000	
	Total alkalinity (eq/kg) =	-5.495e-008	
	Total CO2 (mol/kg) =	1.466e-003	
	Temperature (deg C) =	15.000	
	Electrical balance (eq) =	5.495e-008	
Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An)	=	0.12	
	Iterations =	14	
	Total H =	1.110124e+002	
	Total O =	5.550915e+001	

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Log Activity	Log Molality	Log Activity	Gamma
H+	2.361e-005	2.348e-005	-4.627	-4.629	-0.002
OH-	1.930e-010	1.920e-010	-9.714	-9.717	-0.002
H2O	5.551e+001	1.000e+000	-0.000	-0.000	0.000
C(-4)	0.000e+000				
CH4	0.000e+000	0.000e+000	-126.531	-126.531	0.000
C(4)	1.466e-003				
CO2	1.443e-003	1.443e-003	-2.841	-2.841	0.000
HCO3-	2.356e-005	2.342e-005	-4.628	-4.630	-0.002
CO3-2	3.804e-011	3.720e-011	-10.420	-10.429	-0.010
H(0)	0.000e+000				
H2	0.000e+000	0.000e+000	-40.472	-40.472	0.000
O(0)	3.356e-015				
O2	1.678e-015	1.678e-015	-14.775	-14.775	0.000

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
CH4(g)	-123.76	-169.16	-45.40	CH4
CO2(g)	-1.50	-19.69	-18.19	CO2
H2(g)	-37.37	-37.37	0.00	H2
H2O(g)	-1.78	-0.00	1.78	H2O
O2(g)	-11.86	74.73	86.60	O2

End of simulation.

La presión parcial de CO₂ sería el valor que aparece en la columna SI (para gases, son presiones parciales). La simulación hasta ahora correspondería a un sistema abierto, en el que el agua de poro ha interactuado con una presión parcial de CO₂ (10^{-1.5}) resultante de la actividad biológica del suelo, de la respiración en la zona de raíces, ...y como consecuencia el agua alcanza un pH de 4.629, muy ácido. La concentración de ácido carbónico (Distribution of species/CO₂) es mayoritaria en este caso.

En la segunda simulación, el agua resultante de la primera se equilibra con calcita:

```
-----
Reading input data for simulation 2.
-----
```

```

TITLE (SumCO2)root in closed system with dissolution of calcite.
USE solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 2
    Calcite    0 10
END
```

```
-----
TITLE
-----
```

```
(SumCO2)root in closed system with dissolution of calcite.
```

```
-----
Beginning of batch-reaction calculations.
-----
```

Reaction step 1.

Using solution 1. Solution after simulation 1.
Using pure phase assemblage 2.

```
-----Phase assemblage-----
```

Phase	SI	log IAP	log KT	Initial	Moles in assemblage	
					Final	Delta
Calcite	0.00	-8.43	-8.43	1.000e+001	9.999e+000	-1.322e-003

```
-----Solution composition-----
```

Elements	Molality	Moles
C	2.788e-003	2.788e-003
Ca	1.322e-003	1.322e-003

```
-----Description of solution-----
```

	pH =	7.615	Charge
balance	pe =	10.871	Adjusted to
redox equilibrium			
	Activity of water =	1.000	
	Ionic strength =	3.900e-003	
	Mass of water (kg) =	1.000e+000	
	Total alkalinity (eq/kg) =	2.644e-003	
	Total CO2 (mol/kg) =	2.788e-003	
	Temperature (deg C) =	15.000	
	Electrical balance (eq) =	5.496e-008	

```

Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 0.00
Iterations = 10
Total H = 1.110124e+002
Total O = 5.551311e+001

```

-----Distribution of species-----

	Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
	OH-	1.986e-007	1.856e-007	-6.702	-6.731	-0.029
	H+	2.580e-008	2.428e-008	-7.588	-7.615	-0.026
	H2O	5.551e+001	9.999e-001	-0.000	-0.000	0.000
C(-4)		0.000e+000				
	CH4	0.000e+000	0.000e+000	-125.918	-125.918	0.000
C(4)		2.788e-003				
	HCO3-	2.596e-003	2.433e-003	-2.586	-2.614	-0.028
	CO2	1.548e-004	1.549e-004	-3.810	-3.810	0.000
	CaHCO3+	2.724e-005	2.553e-005	-4.565	-4.593	-0.028
	CaCO3	5.306e-006	5.311e-006	-5.275	-5.275	0.000
	CO3-2	4.844e-006	3.736e-006	-5.315	-5.428	-0.113
Ca		1.322e-003				
	Ca+2	1.289e-003	9.940e-004	-2.890	-3.003	-0.113
	CaHCO3+	2.724e-005	2.553e-005	-4.565	-4.593	-0.028
	CaCO3	5.306e-006	5.311e-006	-5.275	-5.275	0.000
	CaOH+	7.261e-009	6.794e-009	-8.139	-8.168	-0.029
H(0)		0.000e+000				
	H2	0.000e+000	0.000e+000	-40.077	-40.076	0.000
O(0)		5.420e-016				
	O2	2.710e-016	2.712e-016	-15.567	-15.567	0.000

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Aragonite	-0.15	-8.43	-8.28	CaCO3
Calcite	0.00	-8.43	-8.43	CaCO3
CH4(g)	-123.14	-168.54	-45.40	CH4
CO2(g)	-2.47	-20.66	-18.19	CO2
H2(g)	-36.97	-36.97	0.00	H2
H2O(g)	-1.78	-0.00	1.78	H2O
O2(g)	-12.65	73.94	86.60	O2

End of simulation.

Reading input data for simulation 3.

End of run.

El pH se ha incrementado cuando ha reaccionado con calcita (pH=7.615). La presión parcial de dióxido de carbono ha disminuido ($10^{-2.47}$), como consecuencia de que el CO₂ se ha ido consumiendo al interaccionar con calcita. Se han formado complejos acuosos (CaHCO₃⁺, CaCO₃) y la especie carbonatada mayoritaria es en este caso HCO₃⁻.

b) Agua de lluvia, agua pura en equilibrio con una P_{CO_2} de $10^{-3.5}$.

La entrada de datos para este caso es:

```
TITLE Table 4.5--Closed system dissolution of calcite.
TITLE (SumCO2)root at pCO2=10^(-3.5)
SOLUTION 1 Pure water
  temp      15
  pH         7
  pe         4
  redox      pe
  units      mol/l
  density    1
  water      1 # kg
EQUILIBRIUM_PHASES 1
  CO2(g)     -3.5 10
SAVE solution 1
END
TITLE (SumCO2)root in closed system with dissolution of calcite.
USE solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 2
  Calcite    0 10
END
```

El archivo de salida se muestra a continuación. En primer lugar aparece el pH para la primera etapa (5.625), resultante de la interacción de agua pura con CO_2 , a la presión parcial de la atmósfera. Esta simulación correspondería al cálculo de las concentraciones en disolución para un agua de lluvia, en ausencia de contaminación. El pH es ácido, debido a la disolución de CO_2 y a la formación de ácido carbónico, que aparece como especie mayoritaria ($10^{-4.841}$ mol/kg)

Beginning of batch-reaction calculations.

Reaction step 1.

Using solution 1. Pure water
Using pure phase assemblage 1.

-----Phase assemblage-----

Phase	SI	log IAP	log KT	Moles in assemblage		
				Initial	Final	Delta
CO2(g)	-3.50	-4.84	-1.34	1.000e+001	1.000e+001	-1.675e-005

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
C	1.675e-005	1.675e-005

	pH	=	5.625	Charge
balance				
	pe	=	13.059	Adjusted to
redox equilibrium				
	Activity of water	=	1.000	
	Ionic strength	=	2.351e-006	
	Mass of water (kg)	=	1.000e+000	
	Total alkalinity (eq/kg)	=	-5.495e-008	
	Total CO2 (mol/kg)	=	1.675e-005	
	Temperature (deg C)	=	15.000	
	Electrical balance (eq)	=	5.495e-008	
Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An)		=	1.17	
	Iterations	=	13	
	Total H	=	1.110124e+002	
	Total O	=	5.550625e+001	

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
H+	2.378e-006	2.374e-006	-5.624	-5.625	-0.001
OH-	1.902e-009	1.899e-009	-8.721	-8.722	-0.001
H2O	5.551e+001	1.000e+000	1.744	-0.000	0.000
C(-4)	0.000e+000				
CH4	0.000e+000	0.000e+000	-128.531	-128.531	0.000
C(4)	1.675e-005				
CO2	1.443e-005	1.443e-005	-4.841	-4.841	0.000
HCO3-	2.321e-006	2.317e-006	-5.634	-5.635	-0.001
CO3-2	3.665e-011	3.640e-011	-10.436	-10.439	-0.003
H(0)	0.000e+000				
H2	0.000e+000	0.000e+000	-40.472	-40.472	0.000
O(0)	3.356e-015				
O2	1.678e-015	1.678e-015	-14.775	-14.775	0.000

Phase	SI	log IAP	log KT	
CH ₄ (g)	-125.76	-128.53	-2.77	CH ₄
CO ₂ (g)	-3.50	-4.84	-1.34	CO ₂
H ₂ (g)	-37.37	-40.47	-3.11	H ₂
H ₂ O(g)	-1.78	-0.00	1.78	H ₂ O
O ₂ (g)	-11.96	-14.78	-2.81	O ₂

A partir de ahora interacciona con calcita, el pH se eleva mucho: 10.064 y la presión de CO₂ es 10^{-6.37}, mucho más baja que la inicial. La especie mayoritaria es el CO₃²⁻.

Reading input data for simulation 2.

```
TITLE (SumCO2)root in closed system with dissolution of calcite.
USE solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 2
    Calcite    0 10
END
```

TITLE

(SumCO2)root in closed system with dissolution of calcite.

Beginning of batch-reaction calculations.

Reaction step 1.

Using solution 1. Solution after simulation 1.
Using pure phase assemblage 2.

-----Phase assemblage-----

Phase	SI	log IAP	log KT	Moles in assemblage		
				Initial	Final	Delta
Calcite	0.00	-8.43	-8.43	1.000e+001	1.000e+001	-1.157e-004

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
C	1.325e-004	1.325e-004
Ca	1.157e-004	1.157e-004

-----Description of solution-----

balance	pH =	10.064	Charge
redox equilibrium	pe =	-4.370	Adjusted to
	Activity of water	=	1.000
	Ionic strength	=	3.706e-004
	Mass of water (kg)	=	1.000e+000
	Total alkalinity (eq/kg)	=	2.314e-004
	Total CO2 (mol/kg)	=	1.325e-004
	Temperature (deg C)	=	15.000
	Electrical balance (eq)	=	5.495e-008
	Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An)	=	0.01
	Iterations	=	23
	Total H	=	1.110124e+002
	Total O	=	5.550660e+001

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
OH-	5.335e-005	5.220e-005	-4.273	-4.282	-0.009
H+	8.818e-011	8.634e-011	-10.055	-10.064	-0.009
H2O	5.551e+001	1.000e+000	1.744	-0.000	0.000
C(-4)	3.231e-028				
CH4	3.231e-028	3.231e-028	-27.491	-27.491	0.000
C(4)	1.325e-004				
HCO3-	8.697e-005	8.512e-005	-4.061	-4.070	-0.009
CO3-2	4.006e-005	3.676e-005	-4.397	-4.435	-0.037
CaCO3	5.310e-006	5.311e-006	-5.275	-5.275	0.000
CaHCO3+	9.276e-008	9.078e-008	-7.033	-7.042	-0.009
CO2	1.928e-008	1.928e-008	-7.715	-7.715	0.000
Ca	1.157e-004				
Ca+2	1.101e-004	1.010e-004	-3.958	-3.996	-0.037
CaCO3	5.310e-006	5.311e-006	-5.275	-5.275	0.000
CaOH+	1.984e-007	1.942e-007	-6.702	-6.712	-0.009
CaHCO3+	9.276e-008	9.078e-008	-7.033	-7.042	-0.009
H(0)	6.422e-015				
H2	3.211e-015	3.211e-015	-14.493	-14.493	0.000
O(0)	0.000e+000				
O2	0.000e+000	0.000e+000	-66.733	-66.733	0.000

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Aragonite	-0.15	-8.43	-8.28	CaCO3
Calcite	0.00	-8.43	-8.43	CaCO3
CH4(g)	-24.72	-27.49	-2.77	CH4
CO2(g)	-6.37	-7.71	-1.34	CO2
H2(g)	-11.39	-14.49	-3.11	H2
H2O(g)	-1.78	-0.00	1.78	H2O
O2(g)	-63.92	-66.73	-2.81	O2

End of simulation.

Reading input data for simulation 3.

End of run.

c) Comparación de los resultados obtenidos

En esta tabla se muestran los resultados de ambas simulaciones. Como se trata de un sistema cerrado, la presión parcial varía, siendo en el estado final menor que en el inicial (se consume cuando disuelve calcita). Destaca la mayor concentración de iones en el caso del agua que se encuentra en el suelo y el menor valor de pH, aunque cercano a la neutralidad (7.6). En el caso del agua de lluvia el pH es fuertemente básico (10.1).

P_{CO_2} (final)	$10^{-1.5}$ (agua en el suelo)	$10^{-3.5}$ (agua de lluvia)
	Log (m_i)	Log (m_i)
HCO_3^-	-2.586	-4.061
Ca^{2+}	-2.890	-3.958
CO_3^{2-}	-5.315	-4.397
H^+	-7.588	-10.055
H_2CO_3	-3.810	-7.715
OH^-	-6.702	-4.273
pH	7.6	10.1
P_{CO_2} (final)	-2.5	-6.4

d) Comparación de los resultados de la simulación con los cálculos obtenidos de forma analítica (Tabla 4.5) extraída del libro de Appelo and Postma, "Geochemistry, Groundwater and Pollution" 1ª edición (1993).

Tabla 4.5. Especies CO_2 y Ca^{2+} calculadas para agua de suelo en contacto con CO_2 y calcita, en un sistema cerrado. Valores en mol/l y atm

P_{CO_2} (inicial)	$10^{-1.5}$	$10^{-3.5}$
HCO_3^-	$10^{-2.7}$	$10^{-3.5}$
Ca^{2+}	$10^{-3.0}$	$10^{-4.2}$
CO_3^{2-}	$10^{-5.3}$	$10^{-4.1}$
H^+	$10^{-7.7}$	$10^{-10.8}$
H_2CO_3	$10^{-4.1}$	$10^{-9.4}$
OH^-	$10^{-6.3}$	$10^{-3.2}$
pH	7.7	10.8
P_{CO_2} (final)	$10^{-2.6}$	$10^{-7.9}$

Los valores obtenidos en la simulación han sido calculados con mayor rigor, ya que tienen en cuenta actividades en lugar de concentraciones y no se ha hecho ninguna simplificación para obtener los resultados, como sucede para los datos de la tabla 4.5. A pesar de todo son bastante similares, sin embargo hay que destacar la facilidad de la resolución de estos sistemas con PHREEQC.